

Modified Photo-Fenton Reaction을 이용한 Methyl *Tert*-butyl Ether (MTBE)의 분해 Kinetic 및 메커니즘 규명에 관한 연구

김민경 · 공성호*
한양대학교 화학공학과

Degradation Kinetic and Mechanism of Methyl *Tert*-butyl Ether (MTBE) by the Modified Photo-Fenton Reaction

Min-kyoung Kim · Sung-ho Kong*

Department of Chemical Engineering, Hanyang University

ABSTRACT

Improper disposal of petroleum and spills from underground storage tanks have created large areas with highly toxic contamination of the soil and groundwater. Methyl *tert*-butyl ether (MTBE) is widely used as a fuel additive because of its advantageous properties of increasing the octane value and reducing carbon monoxide and hydrocarbon exhausts. However, MTBE is categorized as a possible human carcinogen. This research investigated the Modified Photo-Fenton system which is based on the Modified Fenton reaction and UV light irradiation. The Modified Fenton reaction is effective for MTBE degradation near a neutral pH, using the ferric ion complex composed of a ferric ion and environmentally friendly organic chelating agents. This research was intended to treat high concentrations of MTBE; thus, 1,000 mg/L MTBE was chosen. The objectives of this research are to find the optimal reaction conditions and to elucidate the kinetic and mechanism of MTBE degradation by the Modified Photo-Fenton reaction. Based on the results of experiments, citrate was chosen among eight chelating agents as the candidate for the Modified Photo-Fenton reaction because it has a relatively higher final pH and MTBE removal efficiency than the others, and it has a relatively low toxicity and is rapidly biodegradable. MTBE degradation was found to follow pseudo-first-order kinetics. Under the optimum conditions, $[Fe^{3+}] : [Citrate] = 1 \text{ mM} : 4 \text{ mM}$, 3% H_2O_2 , 17.4 kWh/L UV dose, and initial pH 6.0, the 1000 ppm MTBE was degraded by 86.75% within 6 hours and 99.99% within 16 hours. The final pH value was 6.02. The degradation mechanism of MTBE by the Modified Photo-Fenton Reaction included two diverse pathways and *tert*-butyl formate (TBF) was identified to be the major degradation intermediate. Attributed to the high solubility, stability, and reactivity of the ferric-citrate complexes in the near neutral condition, this Modified Photo-Fenton reaction is a promising treatment process for high concentrations of MTBE under or near a neutral pH.

Key words : MTBE, Modified Photo-Fenton reaction, Organic chelating agents, Modified Fenton reaction, *Tert*-butyl formate (TBF)

요 약 문

지하 저장 탱크로부터의 유류 유출로 인하여 전세계적으로 넓은 지역의 토양 및 지하수가 오염되고 있다. Methyl *tert*-butyl ether(MTBE)는 대기 오염 감소를 위하여 널리 사용되고 있는 유류 첨가제이지만 토양 및 지하수로 유입되어 섭취 되었을 때 발암 가능성이 있는 유독 물질이다. 본 연구는 고도 산화 처리 기법 중 유기 오염물의 분해에 높은 효율을 나타내는 고전적 Fenton reaction의 최대 단점인 강한 산성(pH 2.5-3) 의존성을 극복한 새로운 산화 처리 기법을 개발하여 고농도의 MTBE를 효과적으로 분해 하는 것을 그 목적으로 하여 자연 친화적인 chelating

*Corresponding author : shkong@hanyang.ac.kr

원고접수일 : 2006. 10. 16 게재승인일 : 2006. 11. 6

질의 및 토의 : 2007. 2. 28 까지

agents를 사용하여 중성 영역에서 Fenton reaction을 가능하게 하는 기법인 Modified Fenton reaction과 Ultra Violet light(UV)를 이용하여 분해효율을 극대화 하는 Photo-assisted Fenton reaction을 응용한 Modified Photo-Fenton reaction system을 개발하여 최적 반응 조건 및 반응 차수, 반응 메커니즘을 밝혀내었다. 낮은 독성과 높은 생분해성을 나타낸 Citrate ion을 chelating agents로 선정하였으며 최적 반응 조건은 $[Fe^{3+}]:[Citrate]=1\text{ mM}:4\text{ mM}$, 3% H_2O_2 , 17.4 kWh/L UV dose, 초기 pH 6.0이며 이 조건에서 1000 ppm MTBE를 분해한 결과 6시간 후 86.75%, 16시간 후 99.99%의 높은 분해율을 나타냈으며 최종 pH는 6.02로 안정적이었다. 또한 Modified Photo-Fenton reaction을 이용한 MTBE 분해 반응은 유사 1차 반응을 나타내었으며 methoxy group이 $\cdot OH$ radical과 주로 반응하여 *tert*-butyl formate(TBF)가 주요 분해 산물이 되는 분해 경로를 따른다는 것이 밝혀졌다. 본 연구로 개발된 Modified Photo-Fenton reaction에서 발생하는 산화제인 $\cdot OH$ radical의 비선택적 반응성을 고려할 때 본 system은 다른 종류의 유기 오염물 분해에도 효과적일 것으로 판단된다.

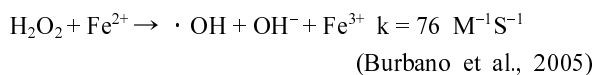
주제어 : MTBE, The modified Photo-Fenton reaction, Organic chelating agents, Modified Fenton reaction, *Tert*-butyl formate(TBF)

1. 서 론

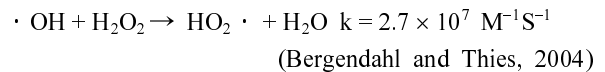
MTBE는 옥탄가를 증가시키고 일산화탄소 및 탄화수소 배출량을 줄이는 장점을 가지고 있어 널리 사용되는 연료 첨가제이다. 그러나 지하 유류 저장 탱크로부터의 휘발유 누유와 넘침 현상으로 인해 MTBE가 토양 및 지하수를 오염시키게 되었다. MTBE의 악취와 나쁜 맛은 20ug/L에서도 느낄 수 있으며, 20°C에서 51 g/L의 높은 용해도로 인하여 지하수 층으로 빠르게 침투하고 cosolvent effect에 의해 다른 유류 성분 물질들의 용해도를 크게 증가시킨다(Xu et al., 2004; Cater et al., 2000).

최근 전통적 처리방법으로는 다루기 어려운 MTBE의 제거를 위해 AOP가 실현 가능한 대안으로 제안되고 있다(Stefan et al., 2000). $\cdot OH$ radical은 하나의 홀전자를 가지고 있는 매우 강력한 산화제로써 자연계에서 불소 원자 다음으로 강한 산화력을 갖는다(Bergendahl and Thies, 2004). 잘 알려진 대로 $\cdot OH$ radical은 대부분의 유기 화합물과 높은 반응 속도 상수($10^6 \sim 10^9\text{ M}^{-1}\text{S}^{-1}$)를 나타내며 비선택적으로 반응한다.

Fenton Reagents(FR)는 가장 널리 이용되는 AOP 중 하나이며 Fe^{2+} 같은 전이 금속에 의한 H_2O_2 의 촉매적 분해를 통해 $\cdot OH$ radical을 생성한다.



그러나 근본적으로 고도 산화처리법의 중요한 장점 중 하나인 $\cdot OH$ 의 비선택적 산화 반응은 오염물질 처리시 경쟁 효과를 나타내어 반응 중간체 뿐만 아니라 FR의 구성 성분인 H_2O_2 와도 반응하게 된다.



반응 중간체와의 반응은 유기오염물의 완전분해리는 목표를 위해 바람직하지만 H_2O_2 , Fe^{2+} 등과의 반응은 이미 생성된 $\cdot OH$ radical의 양도 줄이고 $\cdot OH$ radical의 생성 속도도 느려지게 한다 따라서 FR에 의한 고도산화처리법은 방향족이나 알킬 화합물처럼 K_{OH} 가 $10^9\text{ M}^{-1}\text{S}^{-1}$ 이상인 경우에 적합하며 보고된 MTBE의 K_{OH} 는 $1.6 \times 10^9\text{ M}^{-1}\text{S}^{-1}$ 로써 FR에 의한 분해에 적합하다고 할 수 있다(Buxton et al., 1988).

FR의 구성 성분인 H_2O_2 는 오랜 시간에 걸쳐 O_2 와 H_2O 로 분해되므로 환경친화적이고 Fe^{2+} 는 다른 전이금속에 비해 독성이 작고 FR을 통한 산화 반응의 부산물은 다른 AOP에서의 부산물과 비교할 때 독성이 적다는 장점이 있다(Liang et al., 1999). 그러나 FR을 이용한 오염물의 AOP는 중성 영역의 pH 조건에서는 철 이온이 OH^- 와 결합하여 침전을 형성하게 되므로 낮은 pH 영역(pH 2-3)사이에서만 분해 효율이 얻어진다는 한계가 있으며 유출수의 후처리가 반드시 필요하고 생물학적 처리와의 연계가 어려워지는 단점이 있다. 따라서 이러한 단점을 극복하여 중성 부근의 pH 영역에서도 적용 가능한 새로운 처리기법의 필요성이 대두 되었다.

이와 같은 이유로 본 연구에서는 Fenton reaction에 사용되는 ferrous ion 대신 ferric ion과 친환경적 저분자 유기 리간드를 결합시킨 chelating complex를 사용하여 중성 영역에서도 MTBE 분해 효율을 뛰어나게 유지하는 Modified Fenton 반응을 기초로 하여 오염물 및 $\cdot OH$ radical과 chelating agents의 반응성을 극대화 할 수 있는 UV와 연계한 새로운 반응인 Modified Photo-Fenton

system에 대한 조사를 진행하였다. 현재까지 UV와 Modified Fenton reaction을 복합한 system으로 수용액내의 MTBE를 분해한 연구는 발표되지 않았으며 특히 본 연구는 지하저장 탱크의 급작스런 유출이나 유류의 대량 방출 사고 등으로 발생하는 고농도의 MTBE 오염의 빠른 정화를 그 목적으로 하여 1000 mg/L의 MTBE를 분해 대상으로 하였으며 Modified Photo-Fenton reaction을 이용한 MTBE 분해 반응 시 높은 분해효율을 얻기 위한 최적 반응 조건을 도출하고 반응 메커니즘과 반응 치수를 규명하는 것을 목적으로 진행되었다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

본 실험에서 사용된 시약은 다음과 같으며, MTBE (99%, Acros organics), hydrogen peroxide(35%, Jansei), and Iron(III) sulfate n-hydrate(60-80%, Kanto chemical), acetyl acetone(Kanto chemical), di-sodium malonate monohydrate(Kanto chemical), ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt dehydrate(EDTA, Samchun chemical), gallic acid(Yakuri pure chemical), nitrilotriacetic acid trisodium salt monohydrate(NTA, Acros), sodium citrate(Deajung chemical) and sodium oxalate(Junsei) 모두 고순도의 분석용 등급 시약을 사용하였다. Toluene(99.5%, Carlo Erba)은 수용액상의 MTBE를 추출하기 위하여 사용되었고 sulfuric acid(98%, Junsei)는 sampling한 시료의 반응 종결을 위하여 소량 첨가 되었다. 실험에 사용된 모든 수용액은 an AquaMax system(Young-Lin instrument co. Korea)를 이용하여 제조된 18 mΩ-cm deionized water를 사용하였다.

2.2. 실험기구

본 연구에서 수행한 Modified Photo-Fenton reaction 실험을 위하여 5개의 sampling 밸브가 있는 2.8 L 크기의 원통형 stainless steel 반응기를 제작하였다(Fig. 1).

원활한 실험을 위하여 총 4개의 8.7 kWh/L 용량의 UV 램프와 한 개의 온도계, 그리고 한 개의 pH probe를 반응기에 설치 할 수 있도록 설계 되었다.

2.3. 실험 절차

반응 용액 제조를 위하여 적정량의 MTBE, 이온이 제거된 초순수와 과산화수소를 주입하고 1 N 수산화나트륨 용액과 황산 용액으로 pH를 조정된 후 착체와 결합시킨

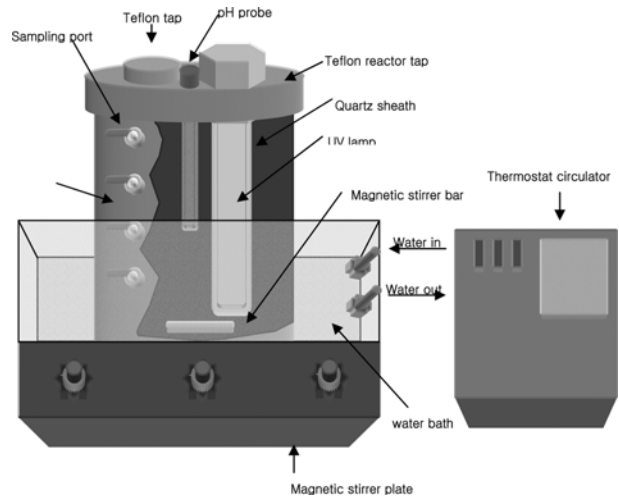


Fig. 1. The experimental reactor used for the Modified Photo-Fenton reaction of MTBE.

Fe³⁺ 용액과 혼합하고 UV 램프를 점등하여 반응을 개시한다. 반응 시간은 총 6시간으로 하고 정해진 시간간격(0, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 240, 300, 360)으로 각각 5 mL 용량의 샘플을 채취한 후 100 μL의 98% 황산을 첨가하여 반응을 종결 시킨다. 채취한 샘플의 MTBE 농도 측정을 위하여 톨루엔과 반응 용액을 1:1 부피비로 혼합한 후 vortex meter를 이용하여 MTBE를 추출하였고 이때의 추출율은 97%였다. 모든 실험은 20°C에서 이루어졌다.

2.4. 분석 방법

MTBE와 분해 산물들의 정성 및 정량 분석을 위하여 Flame Ionization Detector(FID)를 장착한 Gas Chromatograph(Acme 6000 GC, 영린기기)로 각 물질별 농도를 측정하였다. 이 시스템에 사용한 컬럼은 capillary column(J&W scientific, Model HP-5; 30.0 m × 530 μm × 0.88 μm)이다. 오븐은 초기 온도 40°C로 5분간 정치한 후 1분에 20°C의 속도로 200°C까지 승온 한 후 1.3분간 정치하였다. 주입부와 검출부의 온도는 250°C와 300°C이고 운반가스로 사용된 질소의 flow rate는 71.5 mL, split ratio는 13.7:1이었다. 과산화수소의 농도는 iodometric titration 방법을 이용하여 측정하였다.

반응 종결 이후의 ppb 단위의 MTBE를 측정하기 위하여 Solid-Phase Microextraction(SPME)를 방법을 사용하였다. MTBE 측정에 적합한 DVB/Carboxen/PDMS fiber(Supelco, Inc)를 25%의 NaCl로 전처리한 반응 용액에 25분간 노출하여 잔존하는 MTBE를 흡착한 후 GC를 이용하여 농도를 분석하였다. SPME를 이용한 MTBE 분석

한계는 0.008 µg/L로 보고되고 있다(Cassada et al., 2000).

3. 결과 및 고찰

3.1. 고농도 MTBE 분해를 위한 Modified Photo-Fenton reaction의 최적 반응 조건 도출

3.1.1. 최적 chelating agents 선정

Modified Fenton reaction은 고전적 Fenton 반응의 pH 한계(최적 pH 2.5-3.0)를 극복하기 위하여 철이온과 complex 형성이 가능한 chelating agents 사용을 기본으로 한다. Complexation을 통하여 안정화된 철 이온은 중성 영역에서도 효과적으로 H₂O₂ 분해를 촉매화 할 수 있으며 본 연구에서는 철 이온 중 chelating agents와 complex 형성 능력이 뛰어나며 과량의 H₂O₂ 존재 하에서는 초기 몇 분을 제외하고 Fe²⁺와 분해율이 거의 비슷하다고 밝혀진 Fe³⁺를 사용하였다(Pignatello, 1992). 본 연구에 적합한 chelating agents를 선정하기 위해 현재 ligand로 다양한 분야에 널리 사용 되는 NTA, EDTA를 비롯하여 Oxalate, Citrate, Acetyl Acetone, Gallic acid, Malonate, Acetate 등의 organic compound를 사용하여 실험하였다. 배위수가 6인 Fe³⁺와 결합에서 chelating agents가 부족하지 않도록 Fe³⁺ 1 mM에 ligand 6 mM을 결합하여 초기 pH 6.0, MTBE 1000 mg/L, H₂O₂ 882 Mm, UV dose 17.4 kWh/L으로 맞춘 상태에서 6 시간 동안 Modified Photo-Fenton reaction을 진행한 후 6시간 후의 최종 pH 및 분해율을 측정하였다(Table 1).

Modified Photo-Fenton reaction에 적합한 chelating agents의 선정을 위해서는 Fe³⁺와 형성한 Complex가 오염성분의 산화에 대한 촉매적 활성이 있는지 환경적으로 안전성이 확보되는 지 그리고, 중성부근의 pH 영역 유지가 이루어 지는 지가 주요 고려사항이다.

예비 실험으로 수행한 UV/Fenton reaction에서의 pH 변화가 6.0에서 2.7로 급격히 감소하는 현상을 고려하면 중성영역에서의 효과적인 Fenton reaction을 목표로 하는 실험 목적을 위해 최종 pH가 가장 높은 Oxalate, NTA, Citrate가 적합 할 것으로 예상되었다. 그러나 NTA의 경우 Fe³⁺와 complex 된 Ferric-NTA ion이 신장에 대한 강한 독성을 나타내어 사용할 수 없으며, oxalate 또한 수생 생물에 독성을 나타내어 방류수를 반드시 재처리해야만 하므로 경제성과 환경 친화적 영향을 고려할 때 독성이 지니고 방류 될 경우에도 빠르게 생분해 되는 Citrate가 가장 적합한 것으로 결정되었다(Qi et al., 1999).

3.1.2. Fe³⁺ 와 Citrate ion의 최적 비율 및 농도 도출

Table 2는 MTBE 1000 ppm/initial pH 6.0/H₂O₂ 3% /UV dose 17.4 kWh의 조건에서 360분간 수행한 Fe³⁺ 과 Citrate비율에 따른 MTBE 분해를 나타낸 표이다. 1:1의 경우 최종 pH가 3.86으로 실험 조건 중 가장 큰 산성을 나타내어 Fenton reaction에 근접한 분해 결과를 보일 것으로 예상되었으나 가장 낮은 분해율과 속도 상수를 나타냄으로써 pH 2.5-3의 고전 Fenton reaction의 적합 pH를 만족시키지 못하는 산성 상태는 반응 효율에 효과적이지 않음이 밝혀졌다.

Fe³⁺: Citrate 비율이 1:4에 이를 때까지는 안정된 착이온이 생성되지 못한 상태에서 pH가 증가하므로 Ferric ion이 hydroxide 형태의 염으로 전환되어 H₂O₂ 분해가 잘 일어나지 않아 6시간 후 H₂O₂의 잔존량이 많고 MTBE 분해율이 낮다. 그러나 Fe³⁺: Citrate 비율이 1:4 이상인 경우 용액내 존재하는 과량의 Citrate ligand가 UV에 의해 촉진되는 반응 1 (eq 1)

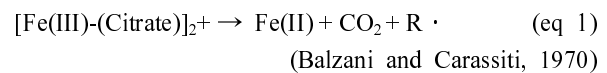


Table 1. The removal efficiency of MTBE and final pH according to various chelating agents

	Oxalate	EDTA	NTA	Citrate	Gallic	Malonate	Acetate	A.A
Final pH	6.14	3.31	6.18	6.10	2.37	5.94	4.55	2.70
Removal efficiency(%)	89.3	99.9	99.9	92.4	96.4	72.3	79.7	99.9

Table 2. The removal efficiency of MTBE under various Fe³⁺ vs. citrate ion ratios

Ferric-Citrate complex(mM : mM)	1 : 1	1 : 2	1 : 4	1 : 6	1 : 8
Final pH	3.86	5.12	6.02	6.10	6.20
Removal efficiency(%)	57.64	73.51	86.75	86.35	88.39

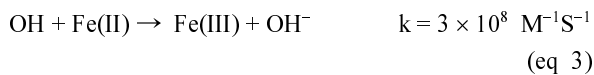
Table 3. The removal efficiency of MTBE under various ferric-citrate complex concentrations

Ferric-Citrate complex(mM : mM)	0.1 : 0.4	0.5 : 2	1 : 4	2 : 8	3 : 12	5 : 20	7 : 28	9 : 36
Final pH	4.01	5.34	6.02	6.11	6.20	6.04	6.08	6.02
Removal efficiency(%)	73.45	75.95	86.75	86.21	88.93	90.21	89.02	89.80

곧바로 연결되는 반응 2 (eq 2)에 의해 재생성되는
 $Fe(II) + H_2O_2 \rightarrow Fe(III) + OH^- + \cdot OH$ $k = 63M^{-1}S^{-1}$
 (eq 2)
 (Walling, 1975)

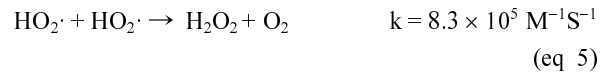
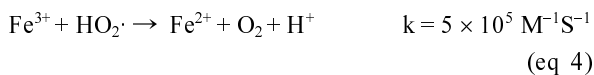
Fe^{3+} 와 효과적으로 결합하여 Fe^{3+} -Citrate complex를 안정적으로 공급하므로 MTBE 분해율이 유지된다. 따라서 Fe^{3+} :Citrate는 1 : 4 이상이면 분해율 및 반응 속도, pH 안정성에 큰 차이가 없으나 경제성과 방류수의 빠른 생분해를 위하여 본 연구에서는 1 : 4를 최적 비율로 선정하였다. 또한 MTBE 분해에 Ferric-Citrate complex가 미치는 영향을 조사한 실험 결과 MTBE의 분해율은 Ferric-Citrate complex의 농도가 증가 할 수록 커지지만 Fe^{3+} 농도 1 mM 이상에서는 속도상수와 분해율이 거의 일정하게 나타났다(Table 3).

이러한 현상은 1mM이상의 Fe^{3+} 농도에서는 eq 1에서 생성된 과량의 Fe^{2+} 가 MTBE와 $\cdot OH$ 반응의 경쟁자 역할을 하여 발생한다.



Xiang-Rong Xu et al.(2004)의 연구 결과에 의하면 classic Fenton reaction을 이용한 MTBE 분해시에도 2 mM보다 많은 양의 Fe^{2+} 가 첨가될 경우에는 eq 3에 의한 Fe^{2+} 의 $\cdot OH$ scavenge 현상에 의하여 MTBE 분해속도가 감소하는 것을 알 수 있다. 그러나 1 mM의 MTBE를 분해하는데 2 mM의 Fe^{2+} 가 최적의 결과를 나타낸 Xiang-Rong Xu et al.(2004)의 실험과 비교하면 1000 ppm의 고농도 MTBE로 수행한 본 실험에서 1 mM의 Fe^{2+} 가 최적 농도라는 결과는 의외이며 이는 UV 조사에 의하여 Fe^{2+} 의 재생성이 빠르게 일어나기 때문인 것으로 풀이된다.

Fe^{3+} 5 mM: Citrate 20 mM 이상에서의 잔존 H_2O_2 량의 증가 현상은 Fenton reaction에서 발생하는 perhydroxyl radical ($HO_2\cdot$)과 superoxide radical anions (O_2^-) 등이 참여하는 반응인



에 의해 발생된 산소와 리간드로 작용한 Citrate의 광분해 시 생성된 CO_2 에 의한 H_2O_2 생성이 원인으로 보이며 이는 Jeong and Yoon(2004) 이 발표한 O_2 bubbling 조건에서의 Fe^{3+} -polycarboxylate complex 광분해시 확인한 H_2O_2 생성 과정과 유사한 반응으로 판단된다. 또한 중성 pH 유지를 위한 Citrate의 buffering effect 또한 Fe^{3+} 1 mM 이상(Citrate 4 mM 이상)에서 안정적으로 발휘되어 pH가 6이상으로 유지되므로 속도 상수, MTBE 제거율, pH안정성 등을 고려할 때 Fe^{3+} 1 mM을 본 Modified Photo-Fenton reaction의 최적 Ferric ion 농도로 선정하였다.

3.2. Modified Photo-Fenton reaction을 이용한 MTBE 분해 반응의 Oxidation kinetic

Modified Photo-Fenton reaction에 의한 MTBE 분해 반응에서 MTBE의 초기 농도와 분해속도 사이의 관계를 알아내기 위하여 4가지 각기 다른 초기농도의 MTBE를 대상으로 시험하였다. 다른 조건들의 영향을 최소화하기 위하여 MTBE 농도를 제외한 조건들은 초기 pH 6.0, H_2O_2 3%, UV dose 17.4 kWh/L, Fe^{3+} :Citrate = 1 mM : 4 mM로 실험하였고 그 결과는 Fig. 2와 같다.

각 농도 별 MTBE 분해 속도는 시간에 따라 감소하였고 분해효율과 반응치수를 알기 위해 MTBE 초기농도는 500 ppm, 1000 ppm, 1500 ppm, 2000 ppm으로 선정하여 실험한 결과 분해속도와 농도 사이의 ln graph를 통하여 MTBE 분해속도는 MTBE 초기 농도에 대하여 유사 1차 반응인 것으로 밝혀졌다.

$$\frac{d}{dt}[MTBE] = k'[MTBE]^{0.71}$$

그러나 MTBE분해의 유사 1차 반응 속도 상수를 구하기 위하여 시간에 따른 MTBE를 조사한 결과, MTBE 농도가 증가할수록 속도 상수가 감소하는 경향이 나타나며 이는 classic Fenton reaction에서의 MTBE oxidation kinetic을 연구한 Burbano et al.(2005)의 실험 결과와 일

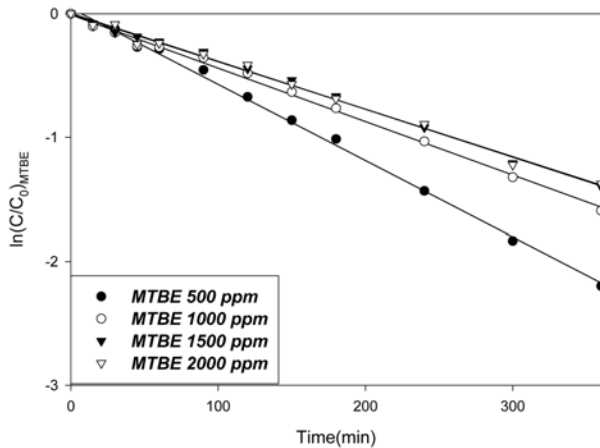


Fig. 2. Effect of the initial MTBE concentration by the Modified Photo-Fenton reaction.

Table 4. Oxidation Kinetic properties by the Modified Photo-Fenton Reaction according to various MTBE concentrations

Concentration of MTBE	$k(\text{min}^{-1})(\times 10^{-3})$	r^2	Final pH
500 ppm	6.16	0.997	6.34
1000 ppm	4.32	0.996	6.03
1500 ppm	3.88	0.996	5.83
2000 ppm	3.84	0.993	5.77

치한다(Table 4).

MTBE 농도가 증가할수록 속도 상수는 감소하고 다음의 두가지 원인으로 설명이 가능하다. 첫째로 높은 MTBE 농도에서 생성되는 많은 양의 반응산물(intermediates)이 UV에 대한 높은 흡광도를 나타내어 Ferric-Citrate complex와 H_2O_2 의 UV 흡수를 감소시키기 때문이다(Safarzadeh-Amiri et al., 1997). 두번째로 주요 생성물인 TBA, TBF 등은 $\cdot\text{OH}$ radical과의 반응성이 뛰어나 생성된 $\cdot\text{OH}$ radical을 효과적으로 scavenging하며, 따라서 MTBE와 MTBE 분해산물이 $\cdot\text{OH}$ radical과의 반응에 경쟁하게 되어 MTBE 분해 효율이 낮아지며 반응에 참여하는 화학 종의 양 및 종류가 증가하면서 Citrate에 의한 buffering 효과가 감소하게 되어 pH감소가 발생하는 경향이 나타난다(Buxton et al., 1988).

MTBE 산화 kinetic data를 도출하기 위하여 6 hr 반응에서 가장 효율이 뛰어난 실험조건인 초기 pH 6.0, $\text{Fe}^{3+}:\text{Citrate} = 1 \text{ mM}:4 \text{ mM}$, UV dose 17.4 kWh/L로 MTBE 1000 ppm을 분해한 실험 결과 16 hr후 SPME로 측정된 MTBE 농도가 7 ppb로써 중성 pH 영역에서도 고농도 MTBE를 기준 이하 농도까지 처리 가능함이 밝혀 졌다.

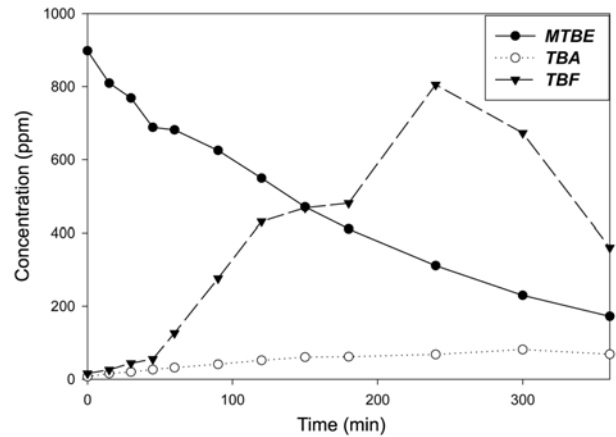


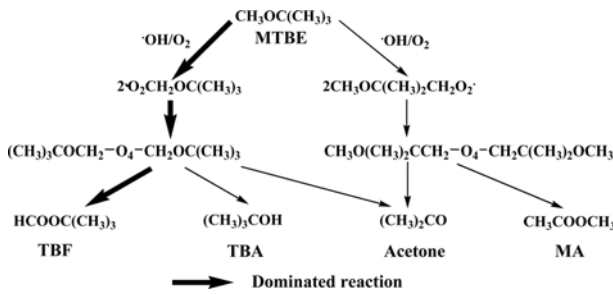
Fig. 3. The degradation intermediate of MTBE by the Modified Photo-Fenton reaction.

3.3. Modified Photo-Fenton reaction을 이용한 고농도 MTBE 분해 메커니즘

Modified Photo-Fenton reaction에 의한 MTBE 분해 반응 시 MTBE 분해 메커니즘을 밝혀내기 위하여 본 연구를 통하여 도출한 최적 조건인 초기 pH 6.0, H_2O_2 3%, UV dose 17.4 kWh/L, $\text{Fe}^{3+}:\text{Citrate} = 1 \text{ mM}:4 \text{ mM}$ 로 1000 ppm의 MTBE를 분해하는 실험을 진행하였고 그 결과는 Fig. 3와 같다.

최근까지의 연구 결과에 따르면 다양한 기법들을 사용한 MTBE 분해 메커니즘이 밝혀져 있다. Hsing-Lung Lien and Weixian Zhang(2002)의 연구결과에 의하면 bifunctional aluminum 같은 금속을 이용하여 MTBE를 분해 할 경우 *tert*-butyl formate(TBF)와 *tert*-butyl alcohol (TBA)을 거쳐서 acetone으로 분해되는 주 경로와 methyl acetate(MA)로 분해되는 부 경로를 따른다는 사실이 알려져 있으며 고전적인 Fenton reaction을 이용하여 연구한 Xu et al. (2004)에 의하면 TBF와 TBA가 주로 나타나는 경로와 MA가 주로 생성되는 경로로 나뉘어 분해되는 것을 알 수 있으나 두 경우 모두 최종 분해 산물은 acetone 임이 밝혀져 있다. 본 연구 결과 Modified Photo-Fenton reaction을 이용하여 진행된 MTBE 분해 메커니즘은 Scheme 1에서 나타냈듯이 TBF가 주요 분해 산물로 밝혀 졌으며 다른 연구 결과와는 달리 MA나 TBA의 생성량이 매우 적은 것으로 나타났다.

이러한 결과는 에테르 결합과 3차 탄소를 기본 골격으로 하는 MTBE의 구조적 특성상 친전자성이며 강한 산화력을 가진 $\cdot\text{OH}$ radical이 산소 옆에 위치한 C-H 결합이 나타내는 stereoelectronic effect에 의하여 에테르 작용기에 대한 α 위치에서의 탈수소 반응을 주로 일으키게 되



Scheme 1. The degradation Mechanism of MTBE by the Modified Photo-Fenton Reaction.

므로 3개의 methyl group보다 methoxy group에서의 반응이 우세하기 때문에 일어나는 것으로 해석 할 수 있다.

4. 결 론

고농도의 MTBE를 중성 영역에서 효과적으로 분해하기 위하여 새로운 system 인 Modified Photo-Fenton reaction 을 개발, 도입한 본 연구 결과 1000 ppm의 MTBE 분해 시 최적 반응 조건은 pH 6.0, UV dose 17.4 kWh/L, H₂O₂ 3%, Fe³⁺: Citrate = 1 mM: 4 mM 인 것으로 밝혀졌으며 이 조건에서 6시간 반응 후 86.75%, 16시간 반응 후 99.99%(잔류 농도 : 7 ppb)의 분해율을 나타내었다. 또한 Modified Photo-Fenton reaction을 이용한 MTBE 분해 반응의 oxidation kinetic을 조사한 결과 본 반응은 MTBE 농도에 따라 유사 1차 반응을 나타내었으며 에테르 작용기에 대해 α 위치 탄소가 ·OH radical에 대한 반응성이 커서 methoxy group의 반응이 methyl group의 반응보다 우세하게 나타나므로 TBF 주요 반응산물인 분해 메커니즘을 따른다는 것이 밝혀졌다. 따라서, 본 연구 결과 Modified Photo-Fenton reaction은 고전적 Fenton reaction의 최대 단점인 강산성 조건을 극복하는 것이 가능하게 되었으며, 처리수의 방류 시 산성 조건에 대한 중화 공정이 필요치 않아 경제적이고 자연 친화적인 고도 산화 처리 기법으로 밝혀졌으며 ·OH radical 의 비선택적 반응성을 고려할 때 본 system은 고농도로 오염된 대부분의 유기 오염물의 분해에 적용 가능할 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

Balzani, V. and Carassiti, V., 1970, Photochemistry of Coordination Compounds. Academic Press, London, Chapter 10, 145-192.

Bergendahl, J.A. and Thies, T.P., 2004, Fenton oxidation of MTBE with zero-valent iron, *Water Res.*, **38**, 327-334.

Burbano, A.A., Dionysios, D.D., Suidan, M.T., and Richardson, T.L., 2005, Oxidation kinetics and effect of pH on the degradation of MTBE with Fenton reagent, *Water Res.*, **39**, 107-118.

Buxton, G.V., Greenstock, C.L., Helman, W.P., and Ross, A.B., 1988, Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (·OH/·O⁻) in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **17**(2), 513-886.

Cassada, D.A., Zhang, Y., Snow, D.D., and Spalding, R.F., 2000, Trace Analysis of Ethanol, MTBE, and Related Oxygenate Compounds In Water Using Solid-Phase Microextraction and Gas Chromatography/Mass Spectrometry, *Analytical Chemistry*, **72**, 4654-4658.

Cater, S.R., Stefan, M.I., Bolton, J.R., and Safarzadeh-Amiri, A., 2000, UV/H₂O₂ Treatment of Methyl *tert*-Butyl Ether in Contaminated Waters, *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 659-662.

Jeong, J. and Yoon, J., 2004, Dual roles of CO₃²⁻ for degrading synthetic organic chemicals in the photo/ferrioxalate system, *Water Res.*, **38**, 3531-3540.

Liang, S., Palencia, L.S., Yates, R., Davis, M.K., Bruno, J.M., and Wolfe, R.L., 1999, Oxidation of MTBE by ozone and peroxone processes, *J. AWWA*, **91**(6), 104-114.

Lien, H.L. and Zhang, W., 2002, Novel Bifunctional Aluminum for Oxidation of MTBE and TAME, **128**(9), 791-798.

Pignatello, J.J., 1992, Dark and Photoassisted Fe³⁺-Catalyzed Degradation of Chlorophenoxy Herbicides by Hydrogen Peroxide, *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 944-951.

Qi, W., Reiter, R.J., Tan, D.X., Manchester, L.C., Kim, S.J., and Garcia, J.J., 1999, Inhibitory effects of melatonin on ferric nitrilotriacetate-induced lipid peroxidation and oxidative DNA damage in the rat kidney, *Toxicology*, **139**(1-2), 81-91.

Safarzadeh-Amiri, A., Bolton, J.R., and Cater, S.R., 1997, Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water, *Wat. Res.*, **31**(4), 787-798.

Stefan, M.I., Mark, J., and Bolton, J.R., 2000, Degradation Pathways during the Treatment of Methyl *tert*-Butyl Ether by the UV/H₂O₂ Process, *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 650-658.

Walling, C., 1975, Fenton's Reagent Revisited, *Accounts of Chemical Research*, **8**, 125-131

Xu, X.R., Zhao, Z.Y., Li, X.Y., and Gu, J.D., 2004, Chemical Oxidative degradation of methyl *tert*-butyl ether in aqueous solution by Fenton's reagent, *Chemosphere*, **55**, 73-79.